

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191583

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C07C 51/265

C07B 61/00

C07C 51/43

C07C 51/46

C07C 63/15

C07C 63/26

C07C 63/307

C07C 63/313

(21)Application number : 10-370581

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 25.12.1998

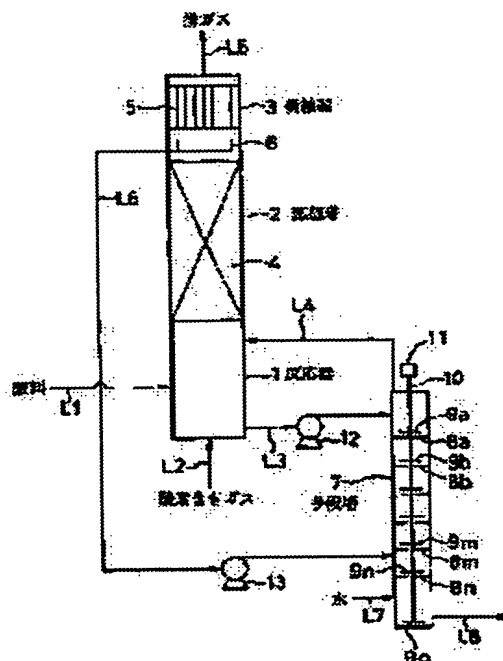
(72)Inventor : NAKAO FUJIMASA  
IWATA HIDEAKI  
IIDA TSUKASA  
UMEDA MICHIO

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC CARBOXYLIC ACID

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an aromatic carboxylic acid in a method for replacing a dispersion medium in an aromatic carboxylic acid slurry with water, capable of efficiently removing water even by returning a diluted mother liquor to a reactor, retaining a solvent in the reactor and efficiently carrying out the formation reaction of an aromatic carboxylic acid.

**SOLUTION:** In this method for producing an aromatic carboxylic acid by oxidizing an alkylaromatic compound in an reaction solvent containing an aliphatic carboxylic acid in the presence of an oxidation catalyst in a liquid phase in a reactor 1, the reactor 1 connected to a distillation column 2 is used. A slurry containing an aromatic carboxylic acid crystal from the reactor 1 is pulled out from L3, a mother liquor attached to the crystal is replaced with water in a multistage column 7, a diluted mother liquor is returned from L4 to the reactor 1. Stream generated in the reactor 1 is introduced into the distillation column 2, the reaction solvent is fractionated by distillation, returned to the reactor 1 and water is discharged to the outside of a system by a condenser 3. Consequently water is discharged in a highly maintained state of the reaction solvent in the reactor 1 to promote the formation of the aromatic carboxylic acid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-191583  
(P2000-191583A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000. 7. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 51/265		C 0 7 C 51/265	4 H 0 0 6
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	4 H 0 3 9
C 0 7 C 51/43		C 0 7 C 51/43	
51/46		51/46	
63/15		63/15	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-370581

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000003887

三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 中尾 藤正

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石化エンジニアリング株式会社内

(72) 発明者 岩田 秀昭

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石化エ  
ンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 100067839

弁理士 柳原 成

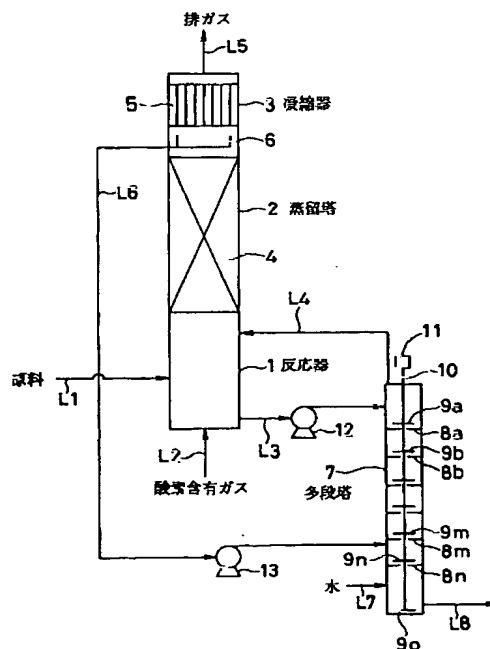
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族カルボン酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 芳香族カルボン酸スラリーの分散媒を水で置換する方法において、希釈された母液を反応器に返送しても効率よく水を除去し、溶媒を反応器に保持して効率よく芳香族カルボン酸の生成反応を行うことができる芳香族カルボン酸の製造方法を得る。

【解決手段】 反応器1中で脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を液相酸化して芳香族カルボン酸を製造する方法において、蒸留塔2と接続した反応器1を用い、反応器1から芳香族カルボン酸結晶を含むスラリーをL3から抜き出し、多段塔7において結晶に付着する母液を水で置換して希釈母液をL4から反応器1に返送し、反応器1で発生する蒸気を蒸留塔2に導入し、蒸留により反応溶媒を分留して反応器1に還流させるとともに水を凝縮器3により系外に排出し、これにより反応器1内の反応溶媒の濃度を高く維持した状態で水を除去し、芳香族カルボン酸の生成を促進する。



(2) 000-191583 (P2000-191583A)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応器中で脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化して芳香族カルボン酸を製造する方法であって、

反応器として気相部が蒸留塔と接続した反応器を用い、反応器で生成した芳香族カルボン酸結晶を含むスラリーを抜き出し、

結晶に付着する母液を水で置換して得られる希釈された母液を反応器に返送し、

反応器で発生する蒸気を蒸留塔に導入し、蒸留により反応溶媒を分留して反応器に還流させるとともに水を系外に排出し、

これにより反応器内の反応溶媒の濃度を高く維持した状態で水を除去し、芳香族カルボン酸の生成を促進する芳香族カルボン酸の製造方法。

【請求項2】 反応器中の母液中の水分濃度が1～20重量%である請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応器に返送する希釈母液中の水分濃度が15～50重量%である請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 結晶に付着する母液の水による置換が、スラリーから分離した結晶を水と接触させる方法によるものである請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 結晶に付着する母液の置換が多段塔に上向流で水を流し、スラリーから分離した結晶を水と接触させる方法によるものである請求項4記載の方法。

【請求項6】 結晶に付着する母液の水による置換が、ロータリーフィルタを用いて分離した結晶を水と接触させて洗浄する方法によるものである請求項4記載の方法。

【請求項7】 スラリー中の母液と置換する水として、蒸留塔で分留した水を用いる請求項1ないし6のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を含有するアルキル芳香族化合物を酸素含有ガスにより液相酸化して芳香族カルボン酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族カルボン酸類は基礎化学品として用いられ、特に芳香族ジカルボン酸は繊維、樹脂、可塑剤等の原料として有用であり、例えば、テレフタル酸はポリエステル原料として多用されている。従来、芳香族カルボン酸の製造方法としては、一般に反応器において、重金属化合物および臭素化合物を触媒とし、酢酸等の低級脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中で、メチル基置換芳香族化合物を分子状酸素含有ガスと接触させて液相酸化する方法が採用されている。このような製造方法

では、反応器に、原料としてパラキシレン等のアルキル置換芳香族化合物、溶媒の酢酸および触媒の混合物、ならびに空気等の酸素含有ガスを導入して酸化反応を行い、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸を生成させている。

【0003】生成するテレフタル酸等の芳香族カルボン酸は結晶として析出し、スラリーとなるので、このスラリーを反応器からスラリー受槽に抜き出して固液分離により結晶を回収することにより粗テレフタル酸等の粗生成物が得られる。こうして得られた粗生成物の結晶中には酸化反応中間体や不純物が同伴しているので、粗生成物を溶解し、酸化処理、あるいは還元処理等の精製工程を経てテレフタル酸等の結晶を析出させると、結晶を含むスラリーが得られる。このようなスラリーから結晶を回収すると、精製テレフタル酸等の精製物が得られる。

【0004】従来反応により生成したスラリーから結晶を回収するためには、反応器からスラリー受槽にスラリーを抜き出し、遠心分離機、ロータリーフィルタ等の固液分離装置で固液分離を行っている。分離した母液は反応器に返送されるが、母液の一部は結晶に付着するので、これを回収して反応器に返送することが行われる。分離した結晶の側から見ると付着する母液は不純物であるから除去する必要がある。

【0005】結晶に付着した母液を除去するために、かつては反応溶媒として使用される酢酸等の低級脂肪族カルボン酸を用いて洗浄し、洗浄排水を反応器に返送し、反応溶媒として用いていた。しかしこの方法では、結晶に付着した溶媒をさらに水で置換して精製工程に送る必要があるため、工程が複雑になるとともに、溶媒置換に伴って低濃度の溶媒が多量に得られ、処理が困難である。

【0006】このような点を改善するためにスラリーの母液を水で置換し、分離した母液を反応器に返送する方法が提案されている。この方法は結晶を向流式に水と接触させることにより結晶に付着した母液を除去し、反応器へ返送する方法である。このような方法としては、多段塔を用いて結晶と水を向流接触させる方法（特開平1-160942号）、ロータリーフィルタを用いて分離した結晶と洗浄水を向流式に流して洗浄する方法（特開平6-327915号）などがある。

【0007】ところがこのような方法では結晶を水と向流接触させるため、多量の水が母液とともに反応器に導入されることになる。芳香族カルボン酸の生成反応では水が生成するため、多量の水が存在すると反応が抑制される。反応器で生成する水は蒸気として取り出し、凝縮させることにより除去されるが、このとき溶媒である酢酸も除去されるので、大量の水を反応器に導入することはできない。

【0008】このため分散媒を水で交換する方法では、少量の濃度の高い部分のみを反応器に返送するか、ある

(3) 000-191583 (P2000-191583A)

いは希釈された母液から水を蒸発等により除去して濃縮した母液を反応器に返送している。しかしながら少量の濃度の高い部分を返送する方法では溶媒の損失が大きいほか、大量の排液が生じるという問題点があり、また母液を濃縮して返送する方法では工程が複雑化するという問題点がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、芳香族カルボン酸スラリーの分散媒を水で置換する方法において、希釈された母液を反応器に返送しても効率よく水を除去し、溶媒を反応器に保持して効率よく芳香族カルボン酸の生成反応を行うことができる芳香族カルボン酸の製造方法を得ることである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は次の芳香族カルボン酸の製造方法である。

(1) 反応器中で脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化して芳香族カルボン酸を製造する方法であって、反応器として気相部が蒸留塔と接続した反応器を用い、反応器で生成した芳香族カルボン酸結晶を含むスラリーを抜き出し、結晶に付着する母液を水で置換して得られる希釈された母液を反応器に返送し、反応器で発生する蒸気を蒸留塔に導入し、蒸留により反応溶媒を分留して反応器に還流させるとともに水を系外に排出し、これにより反応器内の反応溶媒の濃度を高く維持した状態で水を除去し、芳香族カルボン酸の生成を促進する芳香族カルボン酸の製造方法。

(2) 反応器中の母液中の水分濃度が1～20重量%である上記(1)記載の方法。

(3) 反応器に返送する希釈母液中の水分濃度が15～50重量%である上記(1)または(2)記載の方法。

(4) 結晶に付着する母液の水による置換が、スラリーから分離した結晶を水と接触させる方法によるものである上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の方法。

(5) 結晶に付着する母液の置換が多段塔に上向流で水を流し、スラリーから分離した結晶を水と接触させる方法によるものである上記(4)記載の方法。

(6) 結晶に付着する母液の水による置換が、ロータリーフィルタを用いて分離した結晶を水と接触させて洗浄する方法によるものである上記(4)記載の方法。

(7) スラリー中の母液と置換する水として、蒸留塔で分留した水を用いる上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の方法。

【0011】本発明の方法において芳香族カルボン酸を製造するための酸化原料としては、アルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を有する芳香族化合物(以下、単に酸化原料という場合がある)が使用できる。このような芳香族化合物は単環であっても、多環で

あってもよい。上記アルキル置換基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基およびイソプロピル基等の炭素数1～4のアルキル基をあげることができる。また一部酸化したアルキル基としては、例えばアルデヒド基、アシル基、カルボキシル基およびヒドロキシアルキル基等をあげることができる。

【0012】アルキル置換基を有する芳香族化合物、すなわちアルキル置換芳香族炭化水素の具体的なものとしては、例えば*m*-ジイソプロピルベンゼン、*p*-ジイソプロピルベンゼン、*m*-シメン、*p*-シメン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、トリメチルベンゼン類およびテトラメチルベンゼン類等の炭素数1～4のアルキル基を2～4個有するジもしくはポリアルキルベンゼン類；ジメチルナフタレン類、ジエチルナフタレン類およびジイソプロピルナフタレン類等の炭素数1～4のアルキル基を2～4個有するジもしくはポリアルキルナフタレン類；ジメチルビフェニル類等の炭素数1～4のアルキル基を2～4個有するポリアルキルビフェニル類などをあげることができる。

【0013】また一部酸化したアルキル置換基を有する芳香族化合物は、上記化合物におけるアルキル基が一部酸化されて、前記アルデヒド基、アシル基、カルボキシル基またはヒドロキシアルキル基等に酸化されている化合物である。具体的なものとしては、例えば3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、*m*-トルイル酸、*p*-トルイル酸、3-ホルミル安息香酸、4-ホルミル安息香酸および2-メチル-6-ホルミルナフタレン類等をあげることができる。これらは単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0014】本発明の方法においては、重金属化合物および臭素化合物が触媒として用いられるが、それらの化合物としては次のようなものが例示される。すなわち、重金属化合物における重金属としては、例えばコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、ジルコニウム、銅、鉛、ハフニウムおよびセリウム等をあげることができる。これらは単独で、または組合せて用いることができるが、特にコバルトとマンガンとを組合せて用いるのが好ましい。このような重金属の化合物としては、例えば酢酸塩、硝酸塩、アセチルアセトナート塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩および臭化物等をあげることができるが、特に酢酸塩、臭化物が好ましい。

【0015】臭素化合物としては、例えば分子状臭素、臭化水素、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化コバルトおよび臭化マンガン等の無機臭素化合物；臭化メチル、臭化メチレン、プロモホルム、臭化ベンジル、プロモメチルトルエン、ジプロモエタン、トリプロモエタンおよびテトラプロモエタン等の有機臭素化合物などをあげることができる。これらの臭素化合物も単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0016】本発明において、上記重金属化合物と臭素

(4) 000-191583 (P2000-191583A)

化合物との組合せからなる触媒は、重金属原子1モルに対して臭素原子0.05~10モル、好ましくは0.1~2モルの範囲からなるものが望ましい。このような触媒は、反応溶媒中の重金属濃度として通常10~1000ppm、好ましくは100~5000ppmの範囲で用いられる。

【0017】本発明の方法では酸化反応として反応器において、前記触媒の存在下に、低級脂肪酸カルボン酸を含む反応溶媒中で、酸化原料となる芳香族化合物を分子状酸素含有ガスによって液相酸化することにより、製品としての芳香族カルボン酸を得る。

【0018】上記分子状酸素含有ガスとしては、例えば酸素や空気等をあげることができるが、実用的には空気が好ましく用いられる。分子状酸素含有ガスは酸化原料となる芳香族化合物を芳香族カルボン酸に酸化するのに必要な量より過剰に供給する。分子状酸素含有ガスとして空気を使用する場合、酸化原料となる芳香族化合物1kgに対して2~20Nm<sup>3</sup>、好ましくは2.5~15Nm<sup>3</sup>の割合で反応系に供給するのが望ましい。

【0019】反応溶媒として使用する低級脂肪酸カルボン酸の具体的なものとしては、例えば酢酸、プロピオン酸および酪酸等をあげることができる。低級脂肪酸カルボン酸は単独で反応溶媒として使用することもできるし、水と混合して混合物の状態では反応溶媒として使用することもできる。反応溶媒の具体的なものとしては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸およびこれらの混合物、あるいはこれらの低級脂肪酸カルボン酸と水との混合物等をあげることができる。これらの中では、酢酸と水との混合物が好ましく、特に水分濃度1~20重量%、好ましくは5~15重量%に混合した混合物が望ましい。

【0020】酸化反応の温度は通常100~250℃、好ましくは150~220℃の範囲が望ましい。また、反応圧力は反応系を液相に保つことができる圧力以上であればよいが、一般的には0.1~4MPa、好ましくは0.4~3MPa（ゲージ圧）とされる。

【0021】このようにして反応させることにより、酸化原料となる芳香族化合物に対応した芳香族カルボン酸が得られる。芳香族カルボン酸の具体的なものとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、トリメシン酸等の芳香族トリカルボン酸；ピロメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸などがあげられる。本発明の方法は、芳香族ジカルボン酸、または反応溶媒に不溶もしくは難溶性の芳香族カルボン酸の製造に適用するのが好ましく、特にテレフタル酸の製造に適用するのが好ましい。

【0022】本発明では上記の反応を行うための反応器として気相部が蒸留塔と接続した反応器を用いる。この蒸留塔は反応器の気相部から高温高圧の酸化排ガスを導入し、反応器の発熱を利用して蒸留を行なうものであり、こ

の場合反応溶媒を含む留分を塔底から反応器に還流し、水および非凝縮性のガスを塔頂から排出する。蒸留塔としては特開昭54-14098号に示すように反応器から独立したものでもよく、特開平6-279353号に示すように反応器の上部に設置されるものでもよい。また蒸留塔は棚段塔でもよいが、充填塔が好ましく、この場合芳香族カルボン酸の結晶や触媒のような微細固形物を捕集するための手段、例えば固形物捕集トレイを充填層の下側に設けるものが好ましい。

【0023】このような反応器に反応原料としてのアルキル芳香族化合物、脂肪酸カルボン酸を含む反応溶媒および酸化触媒を導入するとともに、酸素含有ガスを導入して液相酸化することにより芳香族カルボン酸を生成させる。生成する芳香族カルボン酸は結晶として母液中に析出しスラリーを形成する。このスラリーは反応器から抜き出してそのまま、または加圧し、あるいはフラッシュタンクでフラッシュさせて降温降圧し、スラリー中の母液から結晶を分離し、結晶に付着する母液を水で置換する。

【0024】この母液の置換は、スラリーに含まれる母液を可能な限り回収して反応器に返送するとともに、次の精製工程に送るために結晶を水に分散させて水スラリーとする際、母液を含まないスラリーを形成するために行われる。精製工程では芳香族カルボン酸を加熱下に水に溶解させた状態で水素添加等の精製処理を行うため、反応母液に含まれる低級脂肪酸カルボン酸等の反応溶媒を可能な限り除去する必要がある。このため水による母液の置換を行うが、このためには生成スラリーから結晶を分離し、この分離した結晶を水と接触させることにより、結晶に付着した母液を回収し、反応器に返送する。

【0025】この置換の方法はスラリー中の結晶に付着する母液を水と置換できるものであれば特に制限されないが、スラリーから結晶を分離し、分離した結晶を水と接触させて置換する方法が好ましい。このような方法としては例えば特開平1-160942号に示されているような多段塔を用いる方法、あるいは特開平6-327915号に示されているようなロータリーフィルタを用いる方法のほか遠心分離器、液体サイクロン等の他の固液分離装置で結晶を分離し、水で洗浄して母液を置換する方法などがあげられる。

【0026】多段塔を用いる方法は、仕切板を多段に配置した塔の上部にスラリーを導入し、下部に水を導入して上向流で水を流すことにより、結晶を沈降させて母液から分離するとともに、水と向流接触させて母液と置換し、上部から水で希釈した母液を回収し、下部から水スラリーを得る方法であり、単一の装置と操作で置換を行うことができる。

【0027】ロータリーフィルタを用いる方法は、ロータリーフィルタの回転部材にスラリーを供給して母液と結晶を分離し、分離した結晶を水で洗浄することによ

(5) 000-191583 (P2000-191583A)

り、母液を水で置換する。このとき洗浄水を向流式に流して洗浄すると、少ない洗浄水で置換が可能で高濃度の希釈母液が得られ好ましい。洗浄排液で希釈された母液を回収し、洗浄した結晶は水に分散させて水スラリーを得る。このほか遠心分離器、液体サイクロン等の他の固液分離装置を用いる場合も同様に行うことができる。

【0028】上記の置換によりスラリー中の母液を水で置換して得られる希釈された母液を反応器に返送して反応を行うが、このとき返送する希釈母液の水分濃度は15～50重量%、好ましくは15～30重量%とするのが好適である。このような希釈母液を反応器に返送して反応を行うと、反応熱により母液中の水が反応による生成水とともに蒸発して蒸気になる。このとき低級脂肪酸カルボン酸を含む反応溶媒も蒸発し、これらの蒸気は酸化排ガスとともに蒸留塔に入り、蒸留を受ける。

【0029】蒸留塔で蒸留を行うことにより、酸化排ガスに伴って排出される反応溶媒を含む成分が留出して反応器に還流する。この留分は反応溶媒のほか未反応のアルキル芳香族化合物、生成した芳香族カルボン酸、触媒等が濃縮された状態で塔底液として反応器に還流する。そして水蒸気は蒸留塔の上部に設けられた凝縮器で凝縮して凝縮水として分留され、系外に排出される。これにより希釈母液として反応器に導入される水は反応器から除去されるので、反応器内の反応母液の水分濃度を前記1～20重量%、好ましくは5～15重量%に維持することができる。

【0030】このように希釈母液を反応器に導入しても、反応器から水を容易に除去することができ、水の除去に際して蒸留により反応溶媒を分留して反応器に還流するため反応溶媒が系外に除去されることはなく、反応器内の反応溶媒の濃度を高く維持することが可能になる。反応溶媒は酸化により消耗するが、消耗分は新しい原料とともに補給することができる。芳香族カルボン酸の生成反応では水が生成するため、希釈母液の返送により水を導入すると反応を抑制することになるが、上記のように蒸留により水を除去することにより反応を促進することができ、反応効率を高く維持することができる。

【0031】蒸留塔で分留した水はスラリーの母液と置換するための水として使用することができ、これにより水の有効利用が可能となり、洗浄水を得るための費用も低減することができる。また蒸留塔から得られる排ガスをロータリーフィルタの加圧ガス、ケーキ剥離用ガス、あるいは製品移送用ガス等として用いることができ、これにより同様にこれらのガスを得るための費用を低減することができる。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、蒸留塔と接続した反応器で酸化反応を行い、スラリー中の母液を水で置換して得られる希釈母液を反応器に返送し、蒸留塔で蒸留して水を除去し、反応溶媒を反応器に還流させるようにした

ので、芳香族カルボン酸スラリーの分散媒を水で置換する方法において、希釈された母液を反応器に返送しても効率よく水を除去し、溶媒を反応器に保持して効率よく芳香族カルボン酸の生成反応を行うことができる。

【0033】反応器中の母液の水分濃度を1～20重量%、好ましくは5～15重量%に維持することにより、芳香族カルボン酸の生成反応を効率よい範囲にすることができる。また反応器に返送する希釈母液中の水分濃度を15～50重量%、好ましくは15～30重量%にすることにより、反応器内の母液の水分濃度を容易に上記範囲に維持することができる。

【0034】スラリー中の母液の置換に多段塔を用いることにより単一の装置と操作で効率よく置換を行うことができる。またロータリーフィルタを用いることにより、少ない水量で効率よく母液と置換することができ、高濃度の希釈母液を返送することができる。

【0035】置換用の水として蒸留塔で分留した水を用いることにより水を有効利用して製品の純度を上げ製造コストを低減することができる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1および図2は別の実施形態のテレフタル酸の製造方法を示すフロー図である。図1は多段塔を用いる例、図2はロータリーフィルタを用いる例を示す。

【0037】図1において、1は反応器であって、その上部に蒸留塔2、およびさらに上に凝縮器3が一体的に設けられている。反応器1は、中間部に原料供給路L1、下部にガス供給路L2およびスラリー抜出路L3、上部に母液返送路L4が連絡している。蒸留塔2は充填物層4が液およびガスが通過可能に充填されている。凝縮器3は熱交換器5およびその下に凝縮水受6が設けられており、上部に排ガス路L5が連絡し、凝縮水受6には水抜路L6が連絡している。

【0038】7は多段塔であって、複数の棚段8a、8b、8nが間隔をおいて設けられ、その上および底部には複数のスクレーパ9a、9b、9oが設けられてシャフト10を通してモータ11により回転させられるようになっている。最上段の棚段8aの上部にはポンプ12を介してスラリー抜出路L3が連絡し、その上部から母液返送路L4が反応器1に連絡している。中下段の棚段8mの下部にはポンプ13を介して水抜路L6が連絡し、最下段の棚段8nの下部には給水路L7、さらに下部には水スラリー取出路L8が連絡している。

【0039】上記の装置による製造方法は、反応器1に原料供給路L1から反応原料としてのパラキシレン、酢酸を含む反応溶媒および酸化触媒を導入するとともに、ガス供給路L2から酸素含有ガスを導入して液相酸化することによりテレフタル酸を生成させる。生成するテレフタル酸は結晶として母液中に析出しスラリーを形成す

(6) 000-191583 (P2000-191583A)

るので、このスラリーは反応器1からポンプ12によりスラリー抜出路3を通して抜き出してそのまま、または加圧し、あるいはフラッシュタンク（図示せず）でフラッシュさせて降温降圧し、多段塔7に導入する。

【0040】多段塔7ではスラリー抜出路3から最上段の棚段8aの上部にスラリーを導入し、水抜路6から中下段の棚段8mの下部に、さらに給水路7から最下段の棚段8nの下部に水を導入してスラリー中の母液が下に拡散しない程度の流速で上向流で水を流し、スクレーパ9aを回転させることにより、結晶を沈降させて母液から分離するとともに、水と向流接触させて母液と置換する。これにより上部からスラリー返送路4を通して水で希釈した母液を回収して反応器1に返送し、下部から水スラリー取出路8を通して水スラリーを取り出して精製工程に送る。このとき必要により給水路7から水を補給して水スラリーを形成する。

【0041】上記の置換により得られる希釈された母液を反応器1に返送して反応を行うと、反応熱により母液中の水が反応による生成水とともに蒸発して蒸気になる。このとき酢酸を含む反応溶媒も蒸発し、これらの蒸気は酸化排ガスとともに蒸留塔2に入り、蒸留を受ける。

【0042】蒸留塔2で蒸留を行うことにより、酸化排ガスに伴って排出される反応溶媒を含む成分が留出して反応器1に還流する。この留分は反応溶媒のほか未反応のバラキシレン、生成したテレフタル酸、触媒等が濃縮された状態で反応器1に還流する。そして水蒸気は蒸留塔2の上部から凝縮器3に入り、熱交換器5で冷却されて凝縮して凝縮水として凝縮水受6に分留され、水抜路6から多段塔7に送られる。これにより希釈母液として反応器1に導入される水は反応器1から除去されるので、反応器1内の反応母液の水分濃度を前記1～20重量%、好ましくは5～15重量%の反応に適した範囲に維持することができ、効率よく反応を行うことができる。凝縮水の一部は凝縮水受6の周囲から蒸留塔2に流下して蒸留に用いられる。

【0043】図2では多段塔の代りにロータリーフィルタ15が設けられている。ロータリーフィルタ15はケーシング16内に円筒状の回転円材17が設けられて下部がスラリー槽18のスラリー19に浸漬されて加圧下に加圧濾過または加圧／減圧濾過を行い、濾過ケーキ20は洗浄域において多数のノズル21a、21bにより洗浄されるようになっている。

【0044】上記の装置では反応器1からスラリー抜出路3に抜き出されたスラリー19はロータリーフィルタ15のスラリー槽18に入り、回転円材17に濾過され、結晶が円材17上に分離されて濾過ケーキ20を形成する。円材17の回転により洗浄域に来たときに、水抜路6から凝縮水をノズル21a、21bに供給して濾過ケーキ20に吹き付けて洗浄する。

【0045】洗浄水はケーキ20を通過するとき母液を置換し、母液は洗浄排水とともに円材17内に入り、母液と混合して希釈母液22を形成する。希釈母液22は吸引路9を経て排液室23に取り出し、母液返送路4から反応器1に返送される。スラリー槽18のスラリーもスラリー返送路10から反応器1に返送される。また排ガスの一部はガス回収路11から、プロア24により給気室25に供給し、ノズル26から剥離域の円材17に吹き付けて濾過ケーキ20を剥離し、精製工程に送られる。他の構成および操作は図1の場合と同様である。

【0046】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。

実施例1

図1においてこの反応器1に原料供給路1からバラキシレンを65kg/hr供給するとともに、反応等で失われる酢酸と触媒を補給して反応させた。この時の反応条件は反応温度190℃、反応圧力14kg/cm<sup>2</sup>Gである。スラリー抜出路3から、生成したテレフタル酸と触媒を含む溶液をポンプ12で16kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧し、15.5kg/cm<sup>2</sup>G下の多段塔7に送った。スラリー抜出路3から抜き出されるテレフタル酸は100kg/hrであり、触媒を含む溶媒は200kg/hr（水20kg/hr、酢酸その他180kg/hr）であった。

【0047】多段塔7の下部には給水路7から、水200kg/hrを供給し、蒸留塔2の上部から抜き出される凝縮水50kg/hrを水抜路6から供給した。水スラリー取出路8からは、テレフタル酸100kg/hrと水225kg/hrのスラリーが抜き出された。また母液返送路4からは、触媒を含む酢酸水溶液225kg/hr（水45kg/hr、酢酸その他180kg/hr）が抜き出され反応器1に返送した。また、排ガス路5からは蒸留塔2により凝縮物中の酢酸濃度が1wt%以下となった蒸気と排ガスを抜き出した。上記のように水濃度が20wt%になった希釈母液を母液返送路4で反応器1に返送しても、蒸留塔2により反応器1の中の酢酸溶媒の水濃度を10wt%にすることができ、通常の酸化反応条件でテレフタル酸を得ることができた。

【0048】実施例2

図2において、実施例1と同条件で反応を行い、スラリー抜出路配管3から、生成したテレフタル酸と触媒を含む溶媒をポンプ12で16kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧し15.5kg/cm<sup>2</sup>G下のロータリーフィルタ15に送った。スラリー抜出路3から抜き出されるテレフタル酸は100kg/hrであり、触媒を含む溶媒は200kg/hr（水20kg/hr、酢酸その他180kg/hr）であった。ロータリーフィルタ15の上部には、ノズル21a、21bから水抜路6により蒸



(7) 000-191583 (P2000-191583A)

留塔2の上部から抜き出される凝縮水50kg/hrを散水し、テレフタル酸・酢酸を含む汚過ケーキ20を洗浄し、テレフタル酸・水を含む汚過ケーキに置換し、ケーキ取出路L12から抜き出した。

【0049】ガス回収路L11からは、酸化排ガスの一部を抜き出しブロア24で昇圧して給気室25に供給し、テレフタル酸・水を含む汚過ケーキ20を汚材17から剥離するブローガスとしてノズル26から使用するとともに、ロータリーフィルタ15を15.5kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧するために使用した。ロータリーフィルタ15の15.5kg/cm<sup>2</sup>Gと反応器1の圧力14kg/cm<sup>2</sup>Gの差により吸引路L9から母液を吸い上げ、母液返送路L4から反応器1に送った。母液返送路L4から返送される溶媒は、225kg/hr(水45kg/hr、酢酸その他180kg/hr)であった。スラリー抜出路L3からロータリーフィルタ15に送られるスラリー量が多いときオーバーフローしたスラリーはスラリー返送路L10から返送した。また排ガス路L5からは、蒸留塔2により凝縮物中の酢酸濃度が1wt%以下となった蒸気と排ガスを抜き出した。上記のように水濃度が20wt%になった希釈母液を母液返送路L4から反応器1に還しても、蒸留塔2により反応器1の中の酢酸溶媒の水濃度を10wt%にすることができ、通常の酸化反応条件でテレフタル酸を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

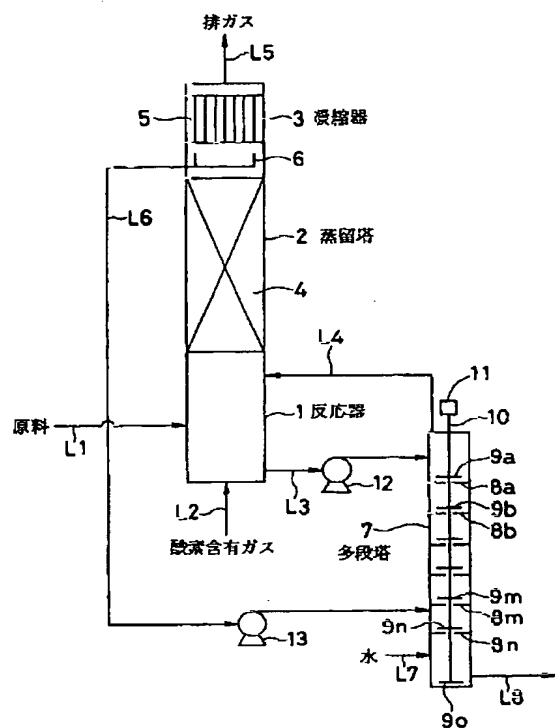
【図1】実施形態のフロー図である。

【図2】他の実施形態のフロー図である。

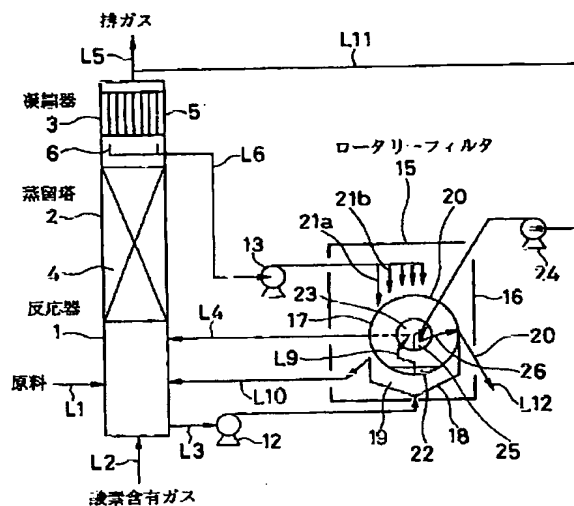
【符号の説明】

- |        |              |
|--------|--------------|
| 1 反応器  | 5 熱交換器       |
| 2 蒸留塔  | 6 凝縮水受       |
| 3 凝縮器  | 7 多段塔        |
| 4 充填物層 | 8a 棚段        |
|        | 9a スクレーパ     |
|        | 10 シャフト      |
|        | 11 モータ       |
|        | 12、13 ポンプ    |
|        | 15 ロータリーフィルタ |
|        | 16 ケーシング     |
|        | 17 回転汚材      |
|        | 18 スラリー槽     |
|        | 19 スラリー      |
|        | 20 汚過ケーキ     |
|        | 21a、21b ノズル  |
|        | 22 希釈母液      |
|        | L1 原料供給路     |
|        | L2 ガス供給路     |
|        | L3 スラリー抜出路   |
|        | L4 母液返送路     |
|        | L5 排ガス路      |
|        | L6 水抜路       |
|        | L7 給水路       |
|        | L8 水スラリー取出路  |
|        | L9 吸引路       |
|        | L10 スラリー返送路  |
|        | L11 ガス回収路    |
|        | L12 ケーキ取出路   |
|        | 23 排液室       |
|        | 24 ブロア       |
|        | 25 給気室       |
|        | 26 ノズル       |

【図 1】



【図2】



(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 7 C 63/26  
63/307  
63/313

識別記号

F I

C O 7 C 63/26  
63/307  
63/313

(参考)

(72)発明者 飯田 司  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井化学株式会社内

(72)発明者 梅田 道生  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC46 AD15 BA05 BA08  
BA10 BA11 BA14 BA16 BA20  
BA21 BA32 BA34 BA37 BB17  
BB31 BC10 BC36 BD20 BD33  
BD35 BD42 BD52 BD82 BJ50  
BS30 FC50 FC54  
4H039 CA65 CC30